

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11092666 A**

(43) Date of publication of application: **06.04.99**

(51) Int. Cl.  
**C08L 83/16**  
**C08F 2/48**  
**G03F 7/075**

(21) Application number: **09253733**

(22) Date of filing: **18.09.97**

(71) Applicant: **TONEN CORP**

(72) Inventor:  
**NAGAHARA TATSURO**  
**MATSUO HIDEKI**  
**AOKI TOMOKO**

(54) **PHOTOPOLYMERIZABLE POLYSILAZANE  
COMPOSITION, AND PRODUCTION OF  
PATTERNED CERAMIC FILM**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing practical, patterned polysilazane coating films by light.

SOLUTION: This method for producing patterned ceramic films comprises steps of (A) forming a coating

film of a photopolymerizable polysilazane composition containing polysilazane and a photopolymerization initiator, (B) irradiation of patterned light having a wavelength of at least 300 nm onto the coating film, and (C) developing the light-irradiated coating film.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-92666

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月6日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
C 0 8 L 83/16		C 0 8 L 83/16
C 0 8 F 2/48		C 0 8 F 2/48
G 0 3 F 7/075	5 1 1	G 0 3 F 7/075 5 1 1

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平9-253733	(71) 出願人	390022998 東燃株式会社 東京都渋谷区広尾一丁目1番39号 恵比寿 プライムスクエアタワー
(22) 出願日	平成9年(1997) 9月18日	(72) 発明者	長原 達郎 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1 号 東燃株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	松尾 英樹 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1 号 東燃株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	青木 倫子 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1 号 東燃株式会社総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 石田 敬 (外3名)

(54) 【発明の名称】 光重合性ポリシラザン組成物及びパターン化されたセラミックス膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 実用的な光によるポリシラザン塗膜のパターン形成を達成すること。

【解決手段】 ポリシラザンと光重合開始剤とを含む光重合性ポリシラザン組成物。ポリシラザンと光重合開始剤とを含む光重合性ポリシラザン組成物の塗膜を形成する工程と、前記塗膜に波長300nm以上の光をパターン状に照射する工程と、前記照射後の塗膜を現像する工程とを含んで成る、パターン化されたセラミックス膜の形成方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリシラザンと光重合開始剤とを含む光重合性ポリシラザン組成物。

【請求項 2】 さらに酸化触媒を含む請求項 1 に記載の光重合性ポリシラザン組成物。

【請求項 3】 ポリシラザンと光重合開始剤とを含む光重合性ポリシラザン組成物の塗膜を形成する工程と、前記塗膜に波長 300 nm 以上の光をパターン状に照射する工程と、前記照射後の塗膜を現像する工程とを含んで成る、パターン化されたセラミックス膜の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

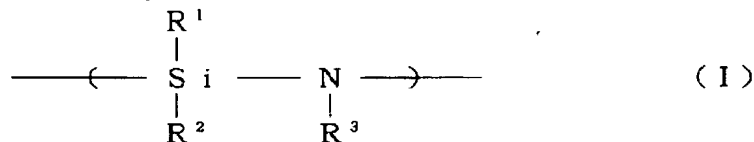
## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリシラザン組成物、特に近紫外、可視光の照射によりセラミックス膜を形成しうる光重合性ポリシラザン組成物、及び該組成物を用いたパターン化されたシリカ系セラミックス膜の形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】シリカ系セラミックス膜は、耐熱性、耐磨耗性、耐蝕性、絶縁性、等に優れた被膜として様々な技術分野で使用されている。とりわけ、パターン化されたシリカ系セラミックス膜は、半導体デバイス、液晶表示デバイス、プリント回路基板、等に有用であることが知られている。このようなパターン化されたシリカ系セラミックス膜の形成方法として、特開平 5-88373 号公報に、基板上にポリシラザンを含む塗布液を塗布して塗膜を形成し、該塗膜に酸化雰囲気下で紫外線をパターン状に照射して紫外線露光部分を硬化させた後、紫外線未露光部分を除去することによりセラミックス膜パターンを形成する方法が記載されている。

\* 30



【0007】（上式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、これらの基以外でケイ素に直結する部分が炭素である基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基又はアルコキシ基を表すが、但し、 $\text{R}^1$  と  $\text{R}^2$  の少なくとも一方は水素原子である）で表される骨格を含む数平均分子量 100～50,000 のポリシラザン又はその変性物であることを特徴とする、〔1〕項に記載の光重合性ポリシラザン組成物。

〔4〕前記光重合開始剤が、300 nm 以上の感光波長を有し水素引き抜きを主反応とする重合開始剤であることを特徴とする、〔1〕項又は〔3〕項に記載の光重合性ポリシラザン組成物。

〔5〕前記重合開始剤が、ミヒラーケトン、チオキサントン、塩化チオキサントン又はベンゾインアルキルエー

## \* 【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記特開平 5-88373 号公報によると、パターン形成に際して紫外線を使用することが必要である。これは、ポリシラザン自体に可視域、近紫外域（300～400 nm）の光の吸収がなく、このような光ではポリシラザンが硬化しないからである。従って、上記公報記載の方法では、より便利で実用的な光（近紫外線、可視光）によるポリシラザン塗膜のパターン形成は不可能である。

## 10 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、ポリシラザンに光重合開始剤を添加すると、意外にも可視域、近紫外域の光の照射によりポリシラザンが硬化し、その後の現像によりパターン化されたセラミックス膜が得られることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明によると、

〔1〕ポリシラザンと光重合開始剤とを含む光重合性ポリシラザン組成物、並びに、

20

〔2〕ポリシラザンと光重合開始剤とを含む光重合性ポリシラザン組成物の塗膜を形成する工程と、前記塗膜に波長 300 nm 以上の光をパターン状に照射する工程と、前記照射後の塗膜を現像する工程とを含んで成る、パターン化されたセラミックス膜の形成方法が提供される。

【0005】本発明の好ましい実施態様を以下に列挙する。

〔3〕前記ポリシラザンが主として下記一般式（I）：

## 【0006】

## 【化 1】

テルであることを特徴とする、〔5〕項に記載の光重合性ポリシラザン組成物。

40

〔6〕さらに酸化触媒を含むことを特徴とする、〔1〕項又は〔3〕～〔5〕項のいずれか一項に記載の光重合性ポリシラザン組成物。

〔7〕前記酸化触媒が金属元素を含む触媒であることを特徴とする、〔6〕項に記載の光重合性ポリシラザン組成物。

〔8〕さらに顔料を含むことを特徴とする、〔1〕項又は〔3〕～〔7〕項のいずれか一項に記載の光重合性ポリシラザン組成物。

〔9〕前記光が波長 400 nm 以上の可視光であることを特徴とする、〔2〕項に記載の方法。

50

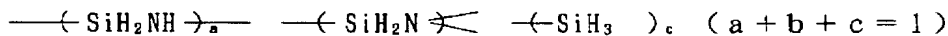
〔10〕前記現像後の塗膜をさらに焼成する工程を含むことを特徴とする、〔2〕項又は〔9〕項に記載の方

法。

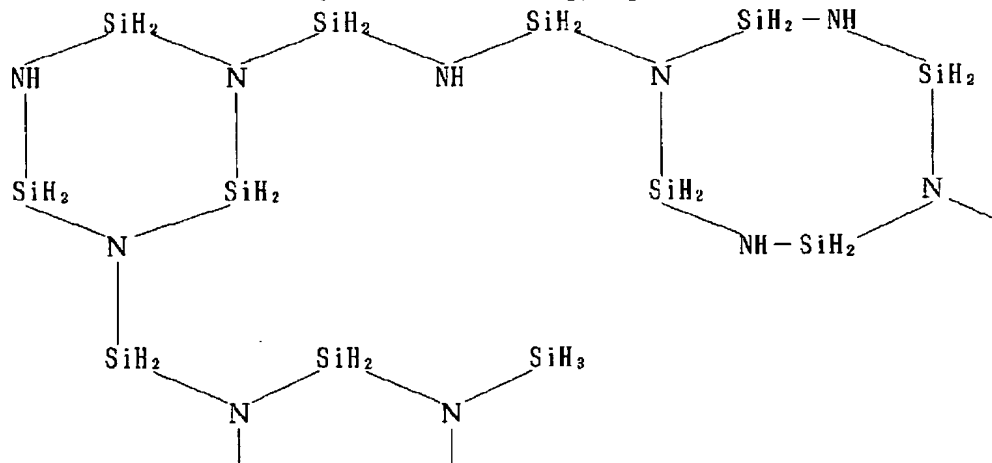
【0008】本発明によると、ポリシラザンに光重合開始剤を添加することにより、可視域、近紫外域の光をパターン状に照射することによりポリシラザンが硬化し、その後の現像によりパターン化されたセラミックス膜が得られる。また、本発明による光重合性ポリシラザン組成物に酸化触媒を添加することにより、可視域、近紫外域の光を照射した際のポリシラザンの硬化速度がより一層高くなる。

【0009】パターン化されたセラミックス膜は、そのまま化学耐性の強いフォトレジストとして用いることができる。また、パターン化されたセラミックス膜を長時間放置又は焼成することにより、より硬度の高い膜や電気特性に優れた絶縁膜を得ることができる。さらに、本発明による光重合性ポリシラザン組成物に顔料を添加することにより、耐熱性、絶縁性、硬度に優れパターン精度の良好な、例えば液晶表示素子(LCD)に用いられるカラーフィルターやブラックマトリックスを作製することができる。

【0010】以下、本発明について詳しく説明する。本発明で用いるポリシラザンは、分子内に少なくともSi-H結合又はN-H結合を有するポリシラザンであれば\*



【0013】の化学式で表わすことができる。ペルヒドロポリシラザンの構造の一例を以下に示す。



【0015】一般式(I)でR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>に水素原子、R<sup>3</sup>にメチル基を有するポリシラザンの製造方法は、D. SeyferthらPolym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 25, 10 (1984)に報告されている。この方法により得られるポリシラザンは、繰り返し単位が—(SiH<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub>)—の鎖状ポリマーと環状ポリマーであり、いずれも架橋構造をもたない。一般式(I)でR<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>に水素原子、R<sup>2</sup>に有機基を有するポリオルガノ(ヒドロ)シラザンの製造法は、D. Seyferthら

\*よく、ポリシラザン単独は勿論のこと、ポリシラザンと他のポリマーとの共重合体やポリシラザンと他の化合物との混合物でも利用できる。用いるポリシラザンには、鎖状、環状又は架橋構造を有するもの、あるいは分子内にこれら複数の構造を同時に有するものがあり、これら単独でもあるいは混合物でも利用できる。

【0011】用いるポリシラザンの代表例としては下記のようなものがあるが、これらに限定されるものではない。得られる膜の硬度や緻密性の点からはペルヒドロポリシラザンが好ましく、可撓性の点ではオルガノポリシラザンが好ましい。これらポリシラザンの選択は、当業者であれば用途に合わせて適宜行うことができる。上記一般式(I)でR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>に水素原子を有するものは、ペルヒドロポリシラザンであり、その製造法は、例えば特公昭63-16325号公報、D. SeyferthらCommunication of Am. Cer. Soc., C-13, January 1983.に報告されている。これらの方法で得られるものは、種々の構造を有するポリマーの混合物であるが、基本的には分子内に鎖状部分と環状部分を含み、

【0012】

【化2】

※【0014】

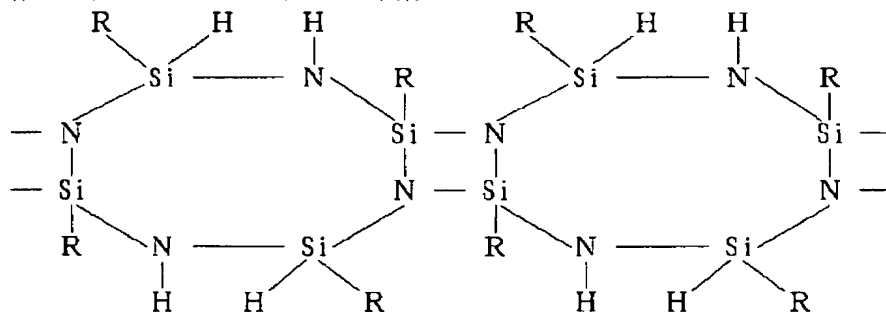
※【化3】

25, 10 (1984)、特開昭61-89230号公報、同62-156135号公報に報告されている。これらの方法により得られるポリシラザンには、—(R<sup>2</sup>SiHNH)—を繰り返し単位として、主として重合度が3~5の環状構造を有するものや(R<sup>3</sup>SiHNH)<sub>x</sub>[(R<sup>2</sup>SiH)<sub>1.5</sub>N]<sub>1-x</sub>(0.4<x<1)の化学式で示される分子内に鎖状構造と環状構造を同時に有するものがある。

【0016】一般式(I)でR<sup>1</sup>に水素原子、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>に有機基を有するポリシラザン、またR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>

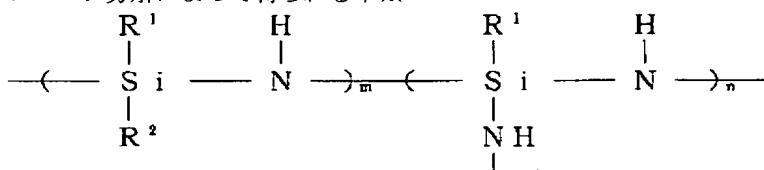
5

に有機基、 $R^3$  に水素原子を有するものは、 $-(R^1 R^2 Si NR^3)-$  を繰り返し単位として、主に重合度が 3~5 の環状構造を有している。用いるポリシラザンは、上記一般式 (I) で表わされる単位からなる主骨格を有するが、一般式 (I) で表わされる単位は、上記にも明かなように環状化することがあり、その場合にはその環状部分が末端基となり、このような環状化がされない場合には、主骨格の末端は  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  と同様 \*



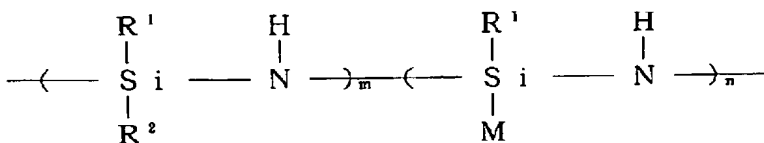
$R = CH_3$

【0019】また、特開昭 49-69717 号公報に報告されている様な  $R^1 Si X_3$  ( $X$ :ハロゲン) のアンモニア分解によって得られる架橋構造を有するポリシラザン ( $R^1 Si (NH)_x$ )、あるいは  $R^1 Si X_3$  及び  $R^2 Si X_2$  の共アンモニア分解によって得られる下※



( $m, n$ : 正の整数)

【0021】また、ポリシラザン変性物として、例えば下記の構造 (式中、側鎖の金属原子である  $M$  は架橋をなしていてもよい) のように金属原子を含むポリメタロシ★



( $m, n$ : 正の整数)

( $M$  は金属原子)

【0023】その他、特開昭 62-195024 号公報に報告されているような繰り返し単位が  $[(Si H_2)_n (NH)_m]$  及び  $[(Si H_2)_r O]$  (これら式中、 $n, m, r$  はそれぞれ 1, 2 又は 3 である) で表されるポリシロキサザン、特開平 2-84437 号公報に報告されているようなポリシラザンにボロン化合物を反応させて製造する耐熱性に優れたポリボロシラザン、特開昭 63-81122 号、同 63-191832 号、特開平 2-77427 号公報に報告されているようなポリシラザンとメタルアルコキシドとを反応させて製造する

\*の基又は水素であることができる。

【0017】ポリオルガノ (ヒドロ) シラザンの中には、D. Seyierth ら Communication of Am. Cer. Soc., C-132, July 1984. が報告されている様な分子内に架橋構造を有するものもある。一例を下記に示す。

【0018】

【化 4】

20 ※記の構造を有するポリシラザンも出発材料として用いることができる。

【0020】

【化 5】

★ラザンも出発材料として用いることができる。

【0022】

【化 6】

ポリメタロシラザン、特開平 1-138108 号、同 1-138107 号、同 1-203429 号、同 1-203430 号、同 4-63833 号、同 3-320167 号公報に報告されているような分子量を増加させたり (上記公報の前 4 者)、耐加水分解性を向上させた (後 2 者)、無機シラザン高重合体や改質ポリシラザン、特開平 2-175726 号、同 5-86200 号、同 5-331293 号、同 3-31326 号公報に報告されているようなポリシラザンに有機成分を導入した厚膜化に有利な共重合ポリシラザン、特開平 5-238827

号、同6-122852号、同6-299188号、同6-306329号、同6-240208号、同7-196986号公報に報告されているようなポリシラザンにセラミックス化を促進するための触媒化合物を付加又は添加したプラスチックやアルミニウムなどの金属への施工が可能で、より低温でセラミックス化する低温セラミックス化ポリシラザンなども同様に使用できる。

【0024】上述のように、本発明による光重合性ポリシラザン組成物は光重合開始剤を含む。本発明による光重合開始剤は、300nm以上の感光波長を有し水素引き抜きを主反応とする重合開始剤であることが好ましい。水素引き抜き反応による重合開始剤が好ましい理由は、ポリシラザンは酸によって硬化させることもできるので、酸発生剤をポリシラザンに添加することも考えられるが、実際には、多くの酸発生剤は熱により酸を生成するため、ポリシラザン混合液の寿命や塗膜のパターニング特性が満足いくものとはならないからである。

【0025】本発明による好ましい重合開始剤の具体例としてミヒラーケトン(p, p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン)、チオキサントン、塩化チオキサントン及びベンゾインアルキルエーテルが挙げられる。その他の重合開始剤の例として、フェナントレン、p-ニトロジフェニル、m-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、ベンズアルデヒド、9-アントラアルデヒド、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ジベンザルアセトン、p, p'-ジアミノベンゾフェノン、p, p'-ジメチルアミノベンゾフェノン、アントラキノ、1, 2-ベンズアントラキノ、3-メチル-1, 3-ジアザ-1, 9-ベンズアンスロン、等が挙げられる。

【0026】本発明による光重合性ポリシラザン組成物は、上記光重合開始剤を、その種類及び用途に応じ、一般にポリシラザン重量に対して0.01~40重量%の量で含有する。光重合開始剤の含有量が0.01重量%よりも少ないと、重合反応速度が極めて遅くなり、反対に40重量%よりも多くなると、膜中に残存する光重合開始剤の割合が多くなり、ポリシラザン由来の特徴である緻密な膜が得難くなる。光重合開始剤は、ポリシラザン重量に対して0.02~30重量%、より好ましくは0.05~20重量%の量で含まれることが好ましい。

【0027】本発明による光重合性ポリシラザン組成物の調製は、ポリシラザンに上記光重合開始剤を添加することにより行われる。光重合開始剤を均一に混合することが好ましく、そのためにはポリシラザンと光重合開始剤を十分に攪拌しながら混合することや、それぞれを後述の溶剤に溶かして希釈してから混合することが望ましい。特に、混合に際して光重合開始剤が固体である場合には、これを溶剤に溶かしてから混合することが好ましい。添加時の温度や圧力に特に制限はなく、室温、大気圧下で添加を行うことができる。但し、光重合開始剤が反応を開始しないよう、その添加時から後述の現像工程

に至るまでは、使用する光重合開始剤の感光波長を含まない環境下、好ましくは暗所、で作業することが望ましい。

【0028】さらに、上記の光重合性ポリシラザン組成物に酸化触媒を添加することにより、可視域、近紫外域の光を照射した際のポリシラザンの硬化速度を向上させることができる。特に金属酸化触媒の効果が顕著であり、添加する場合、白金、パラジウム、ニッケル、銀、亜鉛、チタン、バナジウム、ジルコニウム、ニオブ、等を含む触媒を使用することが好ましい。具体的には、これらの金属元素とその微粒子、酸化物、塩、有機化合物に効果が見られる。好ましい金属酸化触媒の具体例として、白金、パラジウム、銀の微粒子、亜鉛、チタンの酸化物、プロピオン酸パラジウム、アセチルアセトナート白金、アセチルアセトナートジルコニウム、等が挙げられる。酸化触媒を使用する場合、本発明による光重合性ポリシラザン組成物は、上記酸化触媒を、その種類及び用途に応じ、一般にポリシラザン重量に対して0.01~10重量%の量で含有する。酸化触媒は、ポリシラザン重量に対して0.02~5重量%、より好ましくは0.05~5重量%の量で含まれることが好ましい。

【0029】酸化触媒を使用する場合、本発明による光重合性ポリシラザン組成物の調製は、ポリシラザンに上記光重合開始剤及び上記酸化触媒を添加することにより行われる。添加順序は特に問題ではないが、両者を均一に混合することが好ましく、そのためには添加時に十分に攪拌しながら混合することや、それぞれを後述の溶剤に溶かし又は分散させて希釈してから混合することが望ましい。

【0030】本発明の別の態様として、上記の光重合性ポリシラザン組成物に顔料を添加することにより、耐熱性、絶縁性、硬度に優れパターン精度の良好なカラーフィルターやブラックマトリックスの作製に適したポリシラザン組成物を得ることができる。本発明による顔料を含有する光重合性ポリシラザン組成物から得られるカラーフィルターやブラックマトリックスは、顔料がシリカ系セラミックス中に分散されているため、酸素が遮断され耐熱性(高温での耐酸化性)に優れると共に、顔料自体が導電性であってもカラーフィルターやブラックマトリックスとしては絶縁体となる。また、シリカ系セラミックス膜はアクリルやポリイミドといった一般的な有機膜と比べて硬度が高いので、カラーフィルターやブラックマトリックスの表面での作業性(膜の堆積、配線付け、ボンディング作業)が良好となり、歩留りを高めることができる。さらに、加熱時にセラミックス膜から発生する脱ガス量も一般的な有機膜から発生する脱ガス量よりも非常に少なくなる。

【0031】光重合性ポリシラザン組成物に添加することができる顔料の例として、グラファイト、カーボンブラック、チタンブラック、酸化鉄、銅クロム系ブラッ

ク、銅鉄マンガン系ブラック、コバルト鉄クロム系ブラック、等が挙げられる。顔料添加量は、一般にポリシラザン重量に対して0.5~1000重量%、好ましくは10~500重量%である。

【0032】顔料を使用する場合、本発明による顔料を添加した光重合性ポリシラザン組成物の調製は、ポリシラザンに上記光重合開始剤及び／又は上記酸化触媒並びに顔料を添加することにより行われる。添加順序は特に問題ではないが、両者を均一に混合することが好ましく、そのためには添加時に十分に攪拌しながら混合することや、光重合開始剤及び／又は上記酸化触媒を後述の溶剤に溶かし又は分散させて希釈してから混合することが望ましい。

【0033】溶剤を使用する場合には、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、トリエチルベンゼン、等の芳香族化合物；シクロヘキサン；シクロヘキセン；デカヒドロナフタレン；ジペンテン；*n*-ペンタン、*i*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*i*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*i*-ヘプタン、*n*-オクタン、*i*-オクタン、*n*-ノナン、*i*-ノナン、*n*-デカン、*i*-デカン、等の飽和炭化水素化合物；エチルシクロヘキサン；メチルシクロヘキサン；*p*-メンタン；ジブロピルエーテル、ジブチルエーテル、等のエーテル類；メチルイソブチルケトン（MIBK）等のケトン類、等を使用することが好ましい。これらの溶剤を使用する場合、ポリシラザンの溶解度や溶剤の蒸発速度を調節するために、2種類以上の溶剤を混合してもよい。

【0034】溶剤の使用量（割合）は、後に採用するコーティング方法により作業性がよくなるように選択され、また用いるポリシラザンの平均分子量、分子量分布、その構造によって異なるので、適宜、自由に混合することができる。しかしながら、ポリシラザンの安定性や製造効率を考慮し、ポリシラザン濃度は0.1~50重量%、より好適には0.1~40重量%とすることが好ましい。

【0035】また、本発明によるポリシラザン含有組成物に、必要に応じて適当な充填剤及び／又は増量剤を加えることができる。充填剤の例としてはシリカ、アルミナ、ジルコニア、マイカを始めとする酸化物系無機物あるいは炭化珪素、窒化珪素等の非酸化物系無機物の微粉等が挙げられる。また用途によってはアルミニウム、亜鉛、銅等の金属粉末の添加も可能である。これら充填剤は、針状（ウィスカーを含む。）、粒状、鱗片状等種々の形状のものを単独又は2種以上混合して用いることができる。又、これら充填剤の粒子の大きさは1回に適用可能な膜厚よりも小さいことが望ましい。また充填剤の添加量はポリシラザン1重量部に対し、0.05重量部~10重量部の範囲であり、特に好ましい添加量は0.2重量部~3重量部の範囲である。ポリシラザン含有組

成物には、必要に応じて各種顔料、レベリング剤、消泡剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、pH調整剤、分散剤、表面改質剤、可塑剤、乾燥促進剤、流れ止め剤を加えてもよい。

【0036】本発明によると、上記光重合性ポリシラザン組成物を用いてパターン化されたシリカ系セラミックス膜を形成する方法も提供される。すなわち、本発明によるパターン化されたセラミックス膜の形成方法は、ポリシラザンと光重合開始剤とを含む光重合性ポリシラザン組成物の塗膜を形成する工程と、前記塗膜に波長300nm以上の光をパターン状に照射する工程と、前記照射後の塗膜を現像する工程とを含んで成る。

【0037】本発明による光重合性ポリシラザン組成物の塗膜の形成は、一般的な塗布方法、即ち、浸漬、ロール塗り、バー塗り、刷毛塗り、スプレー塗り、フロー塗り、スピコート、等の方法を採用し、ガラス基板、等の適当な基板上で行うことができる。また、所望により塗膜の乾燥工程を別に設けることもできる。塗膜は必要に応じて1回又は2回以上繰り返して塗布することにより所望の膜厚とすることができる。所望の膜厚は用途により異なるが、例えば、カラーフィルターでは0.3~3μm、またブラックマトリックスでは0.3~3μm、等が目安となる。

【0038】光重合性ポリシラザン組成物の塗膜を形成した後、該塗膜に波長300nm以上の光をパターン状に照射する。このような光源としては、高圧水銀灯、低圧水銀灯、メタルハライドランプ、エキシマレーザ、等を使用することができる。照射光としては、半導体のような超微細加工を除き、360~430nmの光を使用することが一般的である。中でも、LCDの場合には430nmの光を使用することが多い。照射光のエネルギーは、一般に5~4000mJ/cm<sup>2</sup>、好ましくは10~2000mJ/cm<sup>2</sup>とする。このエネルギーが5mJ/cm<sup>2</sup>よりも低いとポリシラザンが十分に硬化せず、反対に4000mJ/cm<sup>2</sup>よりも高いと、露光過多となり、ハレーションの発生を招く場合がある。

【0039】パターン状に照射するためには一般的なフォトマスクを使用すればよく、そのようなフォトマスクについては当業者であれば周知である。照射に要するエネルギーは、光源や所期の膜厚にもよるが、酸化触媒を添加したものでは一般に5mJ/cm<sup>2</sup>以上、好ましくは500mJ/cm<sup>2</sup>以上あれば十分である。また、酸化触媒を含まない組成物の場合には、十分な膜厚を得るためには約2000mJ/cm<sup>2</sup>以上の照射エネルギーが必要となる場合もある。照射の際の環境は、一般に周囲雰囲気（大気中）とすればよいが、ポリシラザンの酸化を促進するために酸素含有量を富化した雰囲気を採用してもよい。

【0040】パターン状に照射を受けた光重合性ポリシラザン組成物の露光部分では、-Si-N-骨格が酸化さ

## 11

れて-Si-O-骨格へ変化し、ポリシラザンが硬化する。照射後の塗膜を現像することにより、光重合性ポリシラザン組成物の未露光部分が除去され、硬化した露光部分が基板上に残留してパターンが形成される。Si-N結合がSi-O結合に変化する際には結合間距離がほとんど変わらないので、照射光のパターンと硬化したポリシラザンのパターンはほぼ完全に一致し、良好なパターン精度が得られる。

【0041】光重合性ポリシラザン組成物の未露光部分の除去、すなわち現像に際しては、現像液として上述のポリシラザン溶剤やアルコール類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、ジメチルスルホキシド、フッ酸、等を、単独で或いは複数種組み合わせ使用して、未反応のポリシラザンを溶解する方法などが採用される。現像液が水溶性である場合にはさらに水を混合してもよい。現像に要する時間は、膜厚や溶剤にもよるが、一般に0.1～5分、好ましくは0.5～3分である。また、現像処理温度は、一般に20～50℃、好ましくは20～30℃である。

【0042】現像により、光重合性ポリシラザン組成物の未露光部分が除去され、パターン化が完了する。パターン化されたセラミックス膜は、そのまま化学耐性の強いフォトレジストとして用いることができるが、該セラミックス膜を長時間放置又は焼成することにより、より硬度の高い膜や電気特性に優れた絶縁膜を得ることができる。

【0043】現像後のセラミックス膜を放置する場合、一般に周囲雰囲気（大気中、室温）において長時間、例えば、1日以上、放置すればよい。また、焼成する場合には、焼成温度は、用いるポリシラザンの種類や基板、電子部品、等の耐熱性にもよるが、一般に50～1000℃、好ましくは100～1000℃とする。焼成時間は、一般に5分以上、好ましくは10分以上とする。焼成雰囲気は、一般に周囲雰囲気（大気中）とすればよいが、ポリシラザンの酸化を促進するために酸素含有量及び／又は水蒸気分圧を富化した雰囲気を採用してもよい。

【0044】本発明によると、ポリシラザンを直接フォトリソグラフィ工程でパターン化できるので、絶縁

## 12

膜などのセラミックス膜のパターニング工程で従来のフォトレジストが不要となり、工程の簡略化が図られる。すなわち、従来法では、図1に示したように、（1）基板上に絶縁膜を形成するための塗布／焼成工程、（2）絶縁膜上にレジストを形成するための塗布／プリベーク工程、（3）フォトリソマスクを介してパターン状に露光するマスク合わせ／露光工程、（4）レジストの現像／ポストベーク工程、（5）絶縁膜のエッチング工程及び

（6）レジストアッシング工程を要するが、本発明によると、図2に示したように、（1）ポリシラザンを塗布する工程、（2）フォトリソマスクを介してパターン状に露光するマスク合わせ／露光工程、（3）現像工程及び（4）焼成工程を必要とするのみであり、レジスト塗布／プリベーク工程及びレジストアッシング工程を省くことができ、非常に有利である。

【0045】また、本発明によるパターン化されたセラミックス膜の形成方法の別態様として、背面露光法による方法が考えられる（図3）。すなわち、光透過性基板を使用した場合には、（1）表面にメタルパターンを有する光透過性基板上にポリシラザンを塗布する工程、（2）該基板の背面から露光を施す工程、（3）現像工程及び（4）焼成工程を含む背面露光法により、例えば基板上のメタルパターンとの完全な平坦化を容易に実現することができる。

## 【0046】

【実施例】以下の実施例により本発明をさらに説明する。

## 実施例 1

下記の表1に示したポリシラザン組成物（20%キシレン溶液）を調製し、これをガラス基板上にスピンコート法で塗布して塗膜を形成した。用いたポリシラザンは、数平均分子量925のペルヒドロポリシラザンとした。次いで、塗膜に、波長430nmの光（50mW/cm<sup>2</sup>）を、フォトリソマスクを介して30秒間照射した。照射後、基板上の塗膜をイソプロパノールで洗浄することにより現像した。現像後の基板上の状態を下記の表1に併記した。表中の％は重量％を示す。

## 【0047】

## 【表1】



ポリシラザン溶液	現像後の状態
シラザンのみ	すべて溶解し、膜が残らない。 (パターン形成不可)
シラザン+アセチルアセトナート白金(2%)	すべて溶解し、膜が残らない。 (パターン形成不可)
シラザン+アセチルアセトナート白金(2%) +2, 4ジクロロベンゾトリケルエーテル(酸発生剤)	すべて、膜が残った。 (パターン形成不可)
シラザン+プロピオン酸パラジウム(1%) +ベンゾインメチルエーテル(2%)	光の当たった部分のみ膜残り、 パターンが形成できた。
シラザン+アセチルアセトナート白金(2%) +1-クロロ-4-プロポキシベンゼン(8%)	光の当たった部分のみ膜残り、 パターンが形成できた。
シラザン+アセチルアセトナート白金(2%) +2, 4-ジエチルチオキサントロン(8%)	光の当たった部分のみ膜残り、 パターンが形成できた。
シラザン+アセチルアセトナート白金(2%) +ミヒラエーテル(2%)	光の当たった部分のみ膜残り、 パターンが形成できた。

【0048】表1より、波長430nmの光の照射ではポリシラザン(試料1)やポリシラザンに金属酸化触媒のみを添加したもの(試料2)は硬化せず、パターンは形成されなかったが、本発明による光重合開始剤を添加した組成物(試料4~7)は波長430nmの光の照射により硬化し、パターンを形成できたことがわかる。また、試料3の結果より、酸発生剤型の光重合開始剤を使用すると、フォトマスクによる照射パターンとは無関係に塗膜が硬化するため、塗膜のパターンは形成されないことがわかる。

#### 【0049】実施例2

数平均分子量925のペルヒドロポリシラザンにアセチルアセトナート白金を2重量%、ベンゾインエチルエーテルを2重量%混入した光重合性ポリシラザン組成物(20%キシレン溶液)を、シリコン基板にスピコー

ト法で塗布して塗膜を形成した。次いで、塗膜に、下記表2に記載した時間、波長430nmの光(50mW/cm<sup>2</sup>)をフォトマスクを介して照射した。照射後、基板上の塗膜をキシレンで洗浄することにより現像した。現像後に基板上に残留した塗膜部分の厚さを測定し、その結果を表2に併記した。表2の結果より、照射時間が15秒以上の場合には、ほとんど膜減りを起こさないことがわかる。

#### 【0050】

表 2

照射時間 (秒)	露光部膜厚 ( $\mu\text{m}$ )
5	0.21
10	0.32
15	0.50
30	0.55
60	0.55

\* 現像前の膜厚は 0.55  $\mu\text{m}$

## 【0051】実施例 3

数平均分子量 1120 のペルヒドロポリシラザンにアセチルアセトナート白金を 2 重量%、ミヒラーケトンに 2 重量% 混入した光重合性ポリシラザン組成物 A (20% ジブチルエーテル溶液) を、同等のペルヒドロポリシラザンにミヒラーケトンに 2 重量% 混入した光重合性ポリシラザン組成物 B (20% ジブチルエーテル溶液) を、\*

表 3

照射時間 (秒)	組成物 A ( $\mu\text{m}$ )	組成物 B ( $\mu\text{m}$ )
2	0.03	0.01
4	0.09	0.03
8	0.21	0.06
16	0.42	0.12
32	0.52	0.20
64	0.54	0.32
128	0.55	0.44

## 【0054】実施例 4

数平均分子量 1120 のペルヒドロポリシラザンにアセチルアセトナート白金を 1 重量%、イソプロピルチオキサントンを 5 重量% 混入した光重合性ポリシラザン組成物 (20% キシレン溶液) を、シリコン基板にスピンコート法で塗布して塗膜を形成した。次いで、塗膜に、波長 360 nm の光 (70 mW/ $\text{cm}^2$ ) を 20 秒間照射した後、大気雰囲気中で 300°C、1 時間の焼成処理を施した。焼成後の膜は以下の物性を示した。

- ・光透過率: 98% 以上 (400~800 nm)
- ・抵抗率:  $10^{15} \Omega \text{cm}$
- ・誘電率: 4.5

【0055】上記データは、本発明により得られた膜が絶縁膜として、特に LCD の層間絶縁膜として有用であることを示している。

## 【0056】実施例 5

数平均分子量 850 のペルヒドロポリシラザンに白金微粒子を 1 重量%、ミヒラーケトンに 2 重量% 混入した光重合性ポリシラザン組成物 (20% キシレン溶液) に、さらに顔料としてカーボンブラックを 10 重量% 添加したものを、ガラス基板にスピンコート法で塗布して塗膜を形成した。次いで、塗膜に、高圧水銀灯の光 (150 mW/ $\text{cm}^2$ ) をフォトマスクを介して 60 秒間照射した。照射後、基板上的塗膜をジメチルスルホキシドで洗浄することにより現像すると、フォトマスクと同様の 20  $\mu\text{m}$  (線幅) のパターンが得られた。得られたパター

\* それぞれシリコンウェハにスピンコート法で塗布して塗膜を形成した。次いで、塗膜に、下記表 3 に記載した時間、高圧水銀灯による波長 430 nm の光 (50 mW/ $\text{cm}^2$ ) を照射した。照射後、基板上的塗膜をキシレンで洗浄することにより現像した。

【0052】現像後に基板に残留した塗膜部分の厚さを測定し、その結果を表 3 に併記した。また、表 3 のデータをプロットしたグラフを図 4 に示した。表 3 又は図 4 の結果より、A、B いずれの光重合性ポリシラザン組成物でもパターン形成は可能であるが、金属酸化触媒 (アセチルアセトナート白金) を含有する組成物 A の方がポリシラザン露光部の硬化速度が高い (高感度である) ことがわかる。

## 【0053】

ンに大気中で 250°C、1 時間の焼成処理を施したところ、焼成膜は 0.1~0.5% の光透過率を示した。上記結果より、本発明による光重合性ポリシラザン組成物に顔料を添加したものは、表示デバイス用のブラックマトリックスの前駆体として使用できることがわかる。

## 【0057】

【発明の効果】本発明によると、ポリシラザンに光重合開始剤を添加することにより、可視域、近紫外域の光をパターン状に照射することによりポリシラザンが硬化し、その後の現像によりパターン化されたセラミックス膜が得られる。パターン化されたセラミックス膜は、そのまま化学耐性の強いフォトレジストとして用いることができる他、該膜を長時間放置又は焼成することにより、より硬度の高い膜や電気特性に優れた絶縁膜を得ることができる。さらに、本発明による光重合性ポリシラザン組成物に顔料を添加することにより、耐熱性、絶縁性、硬度に優れパターン精度の良好なカラーフィルターやブラックマトリックスを作製することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】従来法による絶縁膜のパターニング工程を示す概略図である。

【図 2】本発明によるセラミックス膜のパターニング工程を示す概略図である。

【図 3】本発明によるセラミックス膜のパターニング工程 (背面露光法) を示す概略図である。

【図 4】実施例 3 において照射時間と得られる膜厚との

17

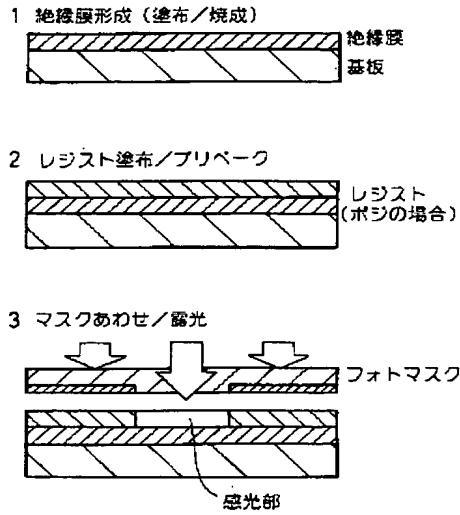
関係をプロットしたグラフである。なお、Aは光重合開始剤と金属酸化触媒を含む場合を、Bは光重合開始剤を

18

含むが金属酸化触媒は含まない場合を示す。

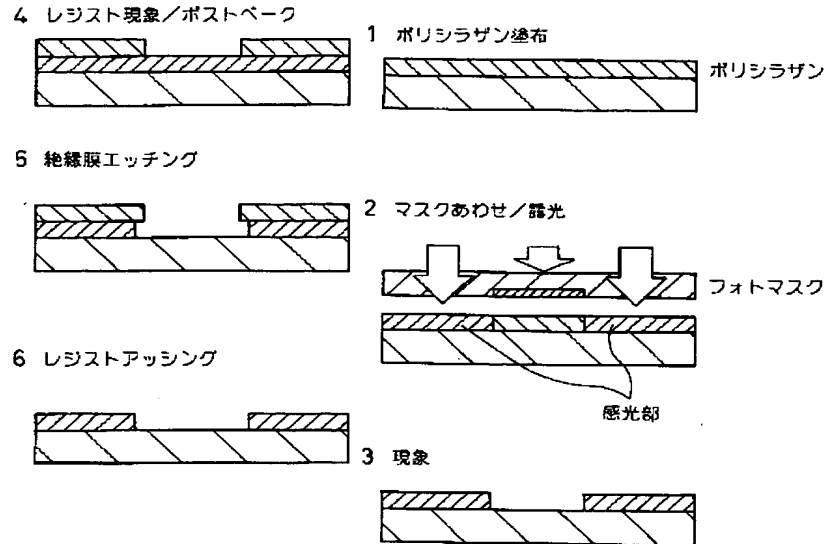
【図 1】

従来法



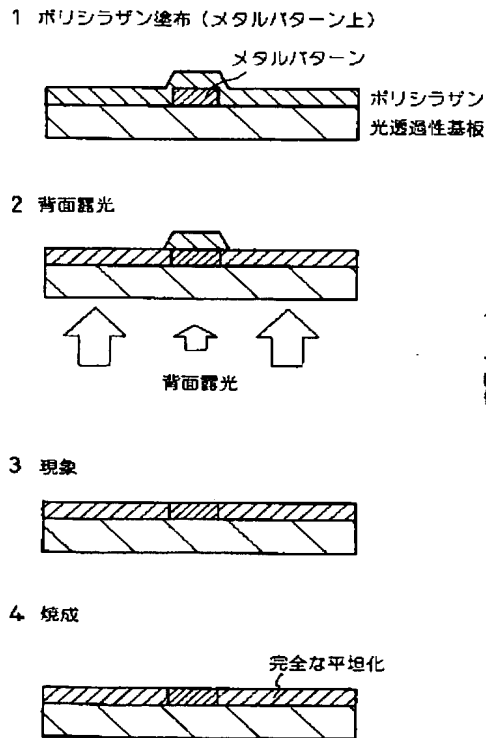
【図 2】

本発明



【図 3】

本発明（背面露光）



【図 4】

